

## (C) WPI / Thomson

AN - 1992-412409 [50]  
AP - JP19910100345 19910405  
CPY - ASAG  
DC - L01  
DW - 199250  
IN - ARAI N; KAMEI F; KUDO T  
LNKA- 1992-183176  
NC - L01-A01 L01-A03A L01-A03C L01-A05 L01-L01 L01-L02  
PA - (ASAG ) ASAHI GLASS CO LTD  
PN - JP4310539 A 19921102 DW199250  
PR - JP19910100345 19910405  
XIC - C03C-003/076; C03C-003/087; C03C-003/095; C03C-004/00; C03C-004/08  
AB - The glass comprises (by wt.) 65-75 % SiO<sub>2</sub>, 0.1-5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-18% Na<sub>2</sub>O,  
0-5% K<sub>2</sub>O, 5-15% CaO, 1-6% MgO, 0.1-3.0 % CeO<sub>2</sub>, 0.5-1.2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
0.05-1.0% SO<sub>3</sub>, and 0-1.0% TiO<sub>2</sub>, but 20-40% FeO in total Fe-content.  
- USE :  
Used for architectures, and vehicles having high visible ray  
transmittance.  
ICAI- C03C3/087; C03C3/095; C03C4/08  
ICCI- C03C3/076; C03C4/00  
INW - ARAI N; KAMEI F; KUDO T  
IW - INFRARED ULTRAVIOLET ABSORB GLASS BUILD CAR HIGH VISIBLE TRANSMITTANCE  
CONTAIN OXIDE SILICON ALUMINIUM SODIUM POTASSIUM CALCIUM MAGNESIUM  
CERIUM SULPHUR TITANIUM IRON SPECIFIED CONTENT  
IWW - INFRARED ULTRAVIOLET ABSORB GLASS BUILD CAR HIGH VISIBLE TRANSMITTANCE  
CONTAIN OXIDE SILICON ALUMINIUM SODIUM POTASSIUM CALCIUM MAGNESIUM  
CERIUM SULPHUR TITANIUM IRON SPECIFIED CONTENT  
NC - 1  
NPN - 1  
OPD - 1991-04-05  
PAW - (ASAG ) ASAHI GLASS CO LTD  
PD - 1992-11-02  
TI - IR and UV absorbing glass for buildings, cars etc. with high visible  
transmittance - contains oxide(s) of silicon, aluminium, sodium,  
potassium, calcium magnesium cerium, sulphur, titanium and iron with  
specified iron (II) oxide content

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04310539  
PUBLICATION DATE : 02-11-92

APPLICATION DATE : 05-04-91  
APPLICATION NUMBER : 03100345

APPLICANT : ASAHI GLASS CO LTD;

INVENTOR : ARAI NAOKI;

INT.CL. : C03C 4/08 C03C 3/087 C03C 3/095

TITLE : INFRARED AND ULTRAVIOLET ABSORBING GLASS

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a plate glass having high infrared absorption and ultraviolet absorption characteristics and sufficiently high visible light transmittance.

CONSTITUTION: The objective infrared and ultraviolet absorbing glass is essentially composed of 65-75wt.% of  $\text{SiO}_2$ , 0.1-5wt.% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-18wt.% of  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0-5wt.% of  $\text{K}_2\text{O}$ , 5-15wt.% of  $\text{CaO}$ , 1-6wt.% of  $\text{MgO}$ , 0.1-3.0wt.% of  $\text{CeO}_2$ , 0.5-1.2wt.% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.05-1.0wt.% of  $\text{SO}_3$  and 0-1.0wt.% of  $\text{TiO}_2$  (in terms of oxides), wherein ferrous oxide ( $\text{FeO}$ ) accounts for 20-40wt.% of the total iron content expressed by  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平4-310539

(43) 公開日 平成4年(1992)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	4/08	6971-4G		
	3/087	6971-4G		
	3/095	6971-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-100345	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月5日	(72) 発明者	亀井 文夫 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地 旭硝子株式会社京浜工場内
		(72) 発明者	工藤 透 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地 旭硝子株式会社京浜工場内
		(72) 発明者	新井 直樹 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地 旭硝子株式会社京浜工場内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 赤外線・紫外線吸収ガラス

(57) 【要約】

【目的】 高い赤外線吸収特性及び紫外線吸収特性を有し、かつ充分な可視光線透過率も併せ持つ板ガラスを提供する。

【構成】 次記酸化物換算で、SiO<sub>2</sub> 65 ～75重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 ～ 5重量%、Na<sub>2</sub>O 10 ～18重量%、K<sub>2</sub>O 0～5 重量%、CaO 5 ～15重量%、MgO 1～6 重量%、CeO<sub>2</sub> 0.1 ～ 3.0重量%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 ～ 1.2重量%、SO<sub>3</sub> 0.05 ～ 1.0重量%、TiO<sub>2</sub> 0～1.0 重量%から本質的になり、かつ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として表わされた全鉄分含有量のうち、重量で20～40%が酸化第一鉄 (FeO ) であることを特徴とする赤外線・紫外線吸収ガラス。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】下記酸化物換算で

SiO <sub>2</sub>	65 ~ 75	重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 ~ 5	重量%
Na <sub>2</sub> O	10 ~ 18	重量%
K <sub>2</sub> O	0 ~ 5	重量%
CaO	5 ~ 15	重量%
MgO	1 ~ 6	重量%
CeO <sub>2</sub>	0.1 ~ 3.0	重量%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 ~ 1.2	重量%
SO <sub>3</sub>	0.05 ~ 1.0	重量%
TiO <sub>2</sub>	0 ~ 1.0	重量%

から本質的になり、かつ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表わされた全鉄分含有量のうち、重量で20~40%が酸化第一鉄(FeO)であることを特徴とする赤外線・紫外線吸収ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、赤外線の吸収が高く、且つ自動車用のガラスとして使用できる高い可視光線透過率を有する赤外線・紫外線吸収ガラスの組成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、Ce<sup>3+</sup>で紫外線を、Fe<sup>3+</sup>で赤外線を吸収することからなる紫外線・赤外線吸収ガラスは知られている(特公昭52-49010号公報)。しかし、この公報記載の発明では、中灰色の熱線吸収ガラスを目的としているため、赤外線・紫外線の吸収が不十分であった。

【0003】これらイオンの組み合わせでガラスに、更に大きな紫外線・赤外線吸収性能を高めようとする場合には、Ce<sup>4+</sup>がFe<sup>2+</sup>を酸化してFe<sup>3+</sup>としてしまうため、これを防ぐための還元剤の使用が不可欠である。この還元剤として、一般的に炭素、金属粉、有機物等が用いられる。例えば、特開昭64-18938号では、石炭等の炭素含有物を用いている。

【0004】しかし、これら還元剤により、通常ソーダ・ライム・シリカ系のガラスで清澄剤として用いられている芒硝(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)は、原料が粉末状態の比較的低温度の時に還元され分解するため、清澄剤としての効果が失われる。即ち、気泡のないガラスを得ることが非常に困難であった。このため、前述の特許では減圧下で気泡を除去する方法を提案している。しかし、減圧下で脱泡するには特殊な設備が必要となること、また理由は不明であるが、ガラスの酸化・還元度(Redox)が変化するため、色調及び赤外線吸収能を安定化することが困難であった。

【0005】また、紫外線の吸収を高めるためにTiO<sub>2</sub>を添加し、また全鉄分中のFeOの割合を高めるための還元剤としてSnO<sub>2</sub>を用いた紫外線・赤外線吸収を持つガラスが提示されている(米国特許第4,701,425号)。しかし、このガラスは、還元剤としてSnO<sub>2</sub>を用いているた

め、ガラスのコストが高くなるという問題点があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を除去するためになされたものであり、通常のフロート・ガラス製造設備と、芒硝等の通常の清澄剤を使用でき、且つ優れた赤外線吸収性能と紫外線吸収性能を、更に自動車のガラスとして充分な可視光線透過率を有する赤外線・紫外線吸収ガラスを提供するものである。

## 10 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を達成すべくなされたものであり、下記酸化物換算で、かつ重量%で表わして

SiO <sub>2</sub>	65 ~ 75%、好ましくは 68 ~ 73%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 ~ 5%、好ましくは 1.0 ~ 5%
Na <sub>2</sub> O	10 ~ 18%、好ましくは 12 ~ 15%
K <sub>2</sub> O	0 ~ 5%、好ましくは 0 ~ 3%
CaO	5 ~ 15%、好ましくは 7 ~ 12%
MgO	1 ~ 6%、好ましくは 2 ~ 5%
CeO <sub>2</sub>	0.1 ~ 3.0%、好ましくは 0.3 ~ 2.0 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 ~ 1.2%、好ましくは 0.7 ~ 1.0 %
SO <sub>3</sub>	0.05 ~ 1.0%、好ましくは 0.05 ~ 0.50 %
TiO <sub>2</sub>	0 ~ 1.0%

から本質的になり、かつ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表わされた全鉄分含有量のうち、重量で20~40%が酸化第一鉄(FeO)であることを特徴とする赤外線・紫外線吸収ガラスを提供するものである。

【0008】次に、本発明の赤外線・紫外線吸収ガラスの組成を構成する各成分の限定理由を以下に述べる。SiO<sub>2</sub>の割合が、65重量%より少ないと耐候性が悪くなり、また75重量%より多いと失透し易く、いずれも好ましくない。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合が、0.1重量%より少ないと耐水性を低下して好ましくなく、またその含有量が5重量%を越えると溶解性が低下するので好ましくない。

【0009】Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oは原料の溶解を促進する成分であるが、Na<sub>2</sub>Oが10重量%より少ないとその効果が小さく好ましくなく、また18重量%より多いと耐候性が悪くなるので好ましくない。なお、K<sub>2</sub>Oは少し添加することにより、上述の効果以外に失透を抑制する効果があるが、5重量%より多いとガラスの高温における粘度が高くなり、泡が脱けにくくなるので好ましくない。

【0010】CaO、MgOも原料の溶解を促進し、耐候性を改善する成分であるが、CaOが5重量%より少ないと上述の効果が小さく、また15重量%より多くなると失透し易くなり、いずれも好ましくない。なお、MgOも少量添加すると上述の効果が增大するが、6重量%より多いと失透し易くなるので好ましくない。

【0011】また、硫黄含有量は、SO<sub>3</sub>として表わして0.05~1.0重量%が好ましい。SO<sub>3</sub>が0.05重量%より少なくするためには、清澄化剤としての硫黄化合物の量を

少なくしなければならず、清澄が不充分となり、残存気泡の数が増加して好ましくなく、また1.0重量%より多くするためには、同様の硫黄化合物の量が多くなってしまつて、硫黄がガラス中の成分と反応し、褐色またはこはく色が濃くなって望ましい可視光透過率が得られないので好ましくない。

【0012】酸化セリウムは、 $Ce^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ ともに紫外線を吸収する効果がある成分であるが $CeO_2$ に換算して、0.1重量%より少ないとその効果が小さく、また3重量%より多いとその効果が飽和するので、0.1重量%~3重量%の範囲が好ましい。また、紫外線を吸収する効果がある成分として、 $TiO_2$ 、または $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ を0~1.0重量%の範囲で加えても良い。

【0013】本発明におけるガラス組成中の鉄の全量は、 $Fe_2O_3$ として表わして重量で0.5~1.2%の範囲であるのが好ましい。そして、 $Fe_2O_3$ として表わした全鉄分含有量のうち、 $Fe_2O_3$ に換算した重量で20~40%が酸化第一鉄の状態として( $FeO$ として)存在しているのが好ましい。

【0014】鉄は、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ の状態でガラス中に存在するが、 $Fe^{2+}$ の状態で存在するものは赤外線に吸収帯を持ち、赤外線を吸収する成分である。全鉄含有量のうち、 $FeO$ が、 $Fe_2O_3$ に換算して20重量%より少ないとその効果は小さく、また、 $Fe_2O_3$ に換算して40重量%より多くなるとガラスの均質な溶解が困難となるとともに、ガラスの色がアンバーとなるので、いずれも好ましくない。

【0015】また上述の組成範囲のガラスに着色剤として、 $NiO$ 、 $CoO$ 、 $MnO$ 、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 等を1種類または2種類以上の合計量が0~1.5重量%の範囲で添加しても良い。更に、紫外線による色調の変化(solarization)やアンバーの発色を防止するため、必要に応じて $ZnO$ を0~3重量%添加しても良い。

【0016】

【作用】本発明のガラスにおいては、全鉄中の $FeO$ の割合、即ち還元割合を通常のフロートガラス板の還元割合とほぼ同程度に維持したままではあるが、ガラス組成中の鉄の全量を、 $Fe_2O_3$ として表わして重量で0.5~1.2%の範囲と通常のガラスにおける鉄の含有量よりも多くすることによって、赤外線の吸収性能が高い酸化第一鉄

( $FeO$ )の絶対量を増やして赤外線の吸収性能を高めることができる。

【0017】従つて、全鉄中での酸化第一鉄( $FeO$ )の割合を、例えば50%以上というような還元割合を通常よりも高めるための特別な還元条件とすることなく、赤外線の吸収性能の高いガラスを得ることができる。従つて、常法フロートガラス製造プロセスにより、通常の板ガラス溶解条件で、通常の芒硝などの清澄剤を用いて板ガラスを製造することができる。

【0018】また、上記した様に還元割合が低いので、特に強い還元条件とすることがなく、そのため鉄成分と硫黄成分との反応によるこはく色または褐色の発生、これに伴う透過率の低下を防ぐことができる。従つて、溶解時の硫黄成分を特に低く維持する必要がなく、溶解時の気泡の除去に効果的な芒硝( $Na_2SO_4$ )を清澄剤として有効に使うことができる。

【0019】

【実施例】珪砂、長石、石灰石、苦灰石、水酸化マグネシウム、ソーダ灰、芒硝を主原料とし、酸化第二鉄粉末、酸化セリウム粉末、酸化チタン粉末、還元材としてカーボン粉末、更に着色剤として $Ni$ 、 $Co$ 、 $Mn$ 、 $V$ 、 $Mo$ の酸化物粉を用いた。なお、原料として、例えば芒硝を他の硫黄化合物等の複合化合物に置き換えて使用してもよいし、また芒硝と上記複合化合物と併用してもよい。上記原料を目標の組成となるよう調合した混合物(パッチ)500gを電気炉を用いて、1500℃で3時間溶解し、型に流し、徐冷した。この様にして得られた板ガラスのサンプルの光学的特性及び残存気泡数を測定した結果を表1に示す。

【0020】また、比較例として同様に調合し、熔融した板ガラスのサンプルの光学的特性及び残存気泡数も表1にまとめて示す。なお、光学特性は厚さ5mmの試料で測定された値であり、表中の記号 $TV_a$ は可視透過率(380~780nm)、 $TE$ は太陽放射透過率(340~1800nm)、 $D_w$ は主波長、 $Pe$ は色純度をそれぞれ表わす。また、 $FeO/Fe_2O_3$ は試料中の全鉄分含有量を $Fe_2O_3$ に換算した値に対する、試料中の $FeO$ を $Fe_2O_3$ に換算した値の割合を示す。

【0021】

【表1】

	本発明のガラス板 (実施例)			比較例	
No.	1	2	3	4	5
組 成					
SiO <sub>2</sub>	71.0	71.0	71.3	72.3	71.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	1.74	1.70	0.4	0.1
CaO	7.8	7.79	7.8	8.6	8.4
MgO	4.0	3.9	3.9	3.7	3.9
Na <sub>2</sub> O	13.1	13.1	12.8	14.0	13.3
K <sub>2</sub> O	0.7	0.7	0.6	0.1	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.81	0.82	0.77	0.45	0.35
CeO <sub>2</sub>	0.77	0.80	0.96	0.48	—
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.04	—	0.92
SO <sub>3</sub>	0.10	0.09	0.09	0.01	—
(SnO <sub>2</sub> )	—	—	—	—	0.92
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.2%	23.7%	28.6%	48.0	50.5
残存気泡 (個/kg)	5~10	5~10	5~10	>500	>150
可視透過率 TVa(%)	66.8	66.1	66.7	71	72
太陽熱透過率 TE(%)	38.4	37.7	38.4	39	39
主波長 D <sub>s</sub> (nm)	503	503	501	488	541
	(緑色)	(緑色)	(緑色)	(青色)	(黄緑)
色純度 Pe(%)	3.7	3.8	4.1	10.1	5.0

## 【0022】

【発明の効果】本発明のガラスは、可視光透過率が高いため運転者の視界を損なうことなく、赤外線も吸収するので冷暖房効果を高め、また紫外線も吸収するので、紫外線による自動車の内装材やシート、搭乗者の皮膚への悪影響を軽減することから、建築用、車両用の窓ガラス等として特に有用である。

【0023】また、本発明の赤外線・紫外線吸収ガラスは、赤外線をFe<sup>2+</sup>で、また紫外線をCe<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>で吸収さ

せる一方、全鉄分含有量のうち酸化第一鉄の割合が20重量%~40重量%となるように還元条件を低めに抑えたことにより、緑色系の板ガラス、例えば主波長 490nm~530nm を持つ緑色の板ガラスが容易に得られ、また清澄剤として芒硝が使用可能となり、また清澄剤として芒硝が使用できるので、特殊な装置を使用することなく、従来のガラス溶解装置、例えばフロートガラス製造設備が使用でき、従って容易にそして安価に、生産効率良く、泡のないガラス板を製造可能である。